

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-41770

(43)公開日 平成6年(1994)2月15日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C23F 1/24		8414-4K		
H01L 21/304	341 L	8728-4M		

審査請求 未請求 請求項の数4(全5頁)

(21)出願番号 特願平4-220622

(22)出願日 平成4年(1992)7月27日

(71)出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号

梅田センタービル

(72)発明者 毛塚 健彦

大阪府摂津市西一津屋1-1 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 丸山 茂

大阪府摂津市西一津屋1-1 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

(74)代理人 弁理士 田村 巖

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シリコンウエハ表面の処理方法

(57)【要約】

【目的】 シリコンウエハ表面を洗浄処理又はエツチング処理する方法において、シリコンウエハ表面の微粒子による汚染を防止するシリコンウエハ表面の処理方法を提供する。

【構成】 フッ化水素酸、塩酸、硝酸、過酸化水素水、酢酸、フッ化アンモニウム、リン酸の少なくとも1種を含む処理液によりシリコンウエハ表面を洗浄処理又はエツチング処理する方法において、該処理液に界面活性剤を添加して該処理液中の微粒子のゼータ電位を+30mV以下に維持し、その処理液により処理してシリコンウエハ表面の微粒子による汚染を防止する上記処理方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ化水素酸、塩酸、硝酸、過酸化水素水、酢酸、フッ化アンモニウム、リン酸の少なくとも1種を含む処理液によりシリコンウエハ表面を洗浄処理又はエッチング処理する方法において、該処理液に界面活性剤を添加して該処理液中の微粒子のゼータ電位を $+30\text{ mV}$ 以下に維持し、その処理液により処理してシリコンウエハ表面の微粒子による汚染を防止する上記処理方法。

【請求項2】 界面活性剤が、親水基が一般式  $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$  ( $\text{M}$ は水素、金属原子、アンモニウム基を示す)であるそれぞれカルボン酸型、スルホン酸型、硫酸エステル型のアニオン系界面活性剤である請求項1の処理方法。

【請求項3】 界面活性剤が、親水基が一般式  $-\text{R}'(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{R}$ 又は $-\text{R}'\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{R}$  ( $\text{R}$ は水素、アルキル基、 $\text{R}'$ は水素がフッ素で置換されていることのある炭化水素基、 $q$ は $0\sim 20$ を示す)であるポリエチレングリコール型の非イオン系界面活性剤である請求項1の処理方法。

【請求項4】 界面活性剤の添加量が処理液に対して $0.0001\sim 5$ 重量%の範囲である請求項1の処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はシリコンウエハ表面の処理方法、更に詳しくはシリコンウエハ表面の微粒子による汚染を防止するシリコンウエハ表面の処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】シリコン単結晶からなる半導体基板(ウエハ)上にLSIを形成する半導体集積回路装置の製造工程では、基板表面の酸化膜( $\text{SiO}_2$ )をパターニングしたり、熱処理工程で基板表面に形成される自然酸化膜を除去したりする際に、フッ酸( $\text{HF}$ )水溶液を用いたウエットエッチング処理が行われる。またSi表面のエッチング処理にはフッ酸( $\text{HF}$ )—硝酸( $\text{HNO}_3$ )あるいは、フッ酸( $\text{HF}$ )—硝酸( $\text{HNO}_3$ )—酢酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )を加えたもので処理が行われる。また配線形成工程などで基板の表面に付着した金属イオンなどを除去する際には、塩酸( $\text{HCl}$ )—過酸化水素( $\text{H}_2\text{O}_2$ )水溶液あるいはフッ酸( $\text{HF}$ )—過酸化水素( $\text{H}_2\text{O}_2$ )水溶液を用いたウエット洗浄処理が行われる。これらのウエット洗浄処理においては、上記酸化膜や金属イオンなどを除去した後の活性な基板の表面に異物が付着するのを防止するため、エッチング液又は洗浄液を循環濾過させるなど、エッチング液又は洗浄液の清浄度を保つ工夫が必要となる。

【0003】ところが集積回路の微細化に伴い、上記エッチング液又は洗浄液にはさらに高い清浄度が求められているにもかかわらず、ウエハプロセスの増加やウエハ

の大口径化により、エッチング処理槽に持ち込まれる異物はむしろ増加する傾向にある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的はシリコンウエハ表面を洗浄処理又はエッチング処理する方法において、シリコンウエハ表面の微粒子による汚染を防止するシリコンウエハ表面の処理方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明はフッ化水素酸、塩酸、硝酸、過酸化水素水、酢酸、フッ化アンモニウム、リン酸の少なくとも1種を含む処理液によりシリコンウエハ表面を洗浄処理又はエッチング処理する方法において、該処理液に界面活性剤を添加して該処理液中の微粒子のゼータ電位を $+30\text{ mV}$ 以下に維持し、その処理液により処理してシリコンウエハ表面の微粒子による汚染を防止する上記処理方法に係る。

【0006】本発明者らは従来の洗浄用薬液、エッチング用薬液にある種の界面活性剤を少量加えるとウエハ表面に付着する異物微粒子を減少させることができることを見出した。

【0007】本発明では上記処理液として界面活性剤を添加した処理液を使用し、その際処理液中の微粒子のゼータ電位を $+30\text{ mV}$ 以下に維持することを特徴とする。

【0008】本発明で用いられる界面活性剤としてはアニオン系、カチオン系、非イオン系の各種のものを例示できるが、特にアニオン系、非イオン系の界面活性剤が好ましい。

【0009】アニオン系界面活性剤としては、親水基が一般式  $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$  ( $\text{M}$ は水素、金属原子、アンモニウム基を示す)であるそれぞれカルボン酸型、スルホン酸型、硫酸エステル型の界面活性剤が好ましい。具体的には下記のものが挙げられる。

【0010】 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{COOH}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_n\text{COOH}$ 、 $\text{HCF}_2(\text{CF}_2)_n\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CF}=\text{CH}(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$ 、 $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFCl})_p\text{CF}_2\text{COOH}$

【ただし、 $n$ は $2\sim 17$ 、 $m$ は $1\sim 2$ 、 $p$ は $1\sim 9$ の数である。】

【0011】及び、これらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、第一、第二又は第三アミン塩

【0012】 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3\text{M}$ 、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{SO}_3\text{M}$ 又は $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{Ph}-\text{SO}_3\text{M}$  ( $\text{M}$ は上記と同じ、 $\text{Ph}$ はフェニレン基、 $n$ は $5\sim 20$ 、 $m$ は $0\sim 20$ )

【0013】これらの具体例としては $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{PhO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{PhSO}_3\text{Na}$ 、 $\text{C}_9\text{F}_{19}\text{OPhSO}_3\text{Na}$ 、 $\text{RC}$

$H=CH(CH_2)_nSO_3Na$ 、 $C_{12}H_{25}OSO_3Na$

【0014】非イオン系界面活性剤としては、親水基が一般式  $-R'(CH_2CH_2O)_qR$  又は  $-R'(CH_2CH_2O)_qR$  ( $R$ は水素、炭素数1~10のアルキル基、 $R'$ は水素がフッ素で置換されていることのある炭素数1~20の炭化水素基、 $q$ は0~20を示す。)であるポリエチレングリコール型の界面活性剤が好ましい。具体的には下記のもの挙げられる。

【0015】 $C_9F_{17}O(CH_2CH_2O)_rCH_3$  ( $r=2\sim30$ )、 $C_9H_{19}Ph(CH_2CH_2O)_{10}H$ 、 $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_9H$ 、 $C_9H_{19}PhO(CH_2CH_2O)_{10}H$ 、 $C_9H_{19}PhO(CH_2CH_2O)_{10}H$ 、 $C_8H_{17}PhO(CH_2CH_2O)_3H$ 、 $C_8H_{17}Ph(CH_2CH_2O)_{10}H$  ( $Ph$ はフェニル基)

【0016】本発明では界面活性剤の添加量は処理液に対して0.0001~5重量%、特に0.01~0.1重量%の範囲で用いるのが好ましい。

【0017】本発明において処理液中の微粒子のゼータ電位(と電位)は、市販のゼータ測定装置を用いて行う\*

\*ことができる。

【0018】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて説明する。

【0019】実施例1~11及び比較例1~4

4インチシリコンウエハの自然酸化膜を0.5%HF水溶液で除去し、超純水でリンスした。これを0.5%のHF水溶液に標準微粒子として粒径約0.6 $\mu m$ のポリスチレンラテックスを微粒子数が $10^5\sim10^7$ 個/ $ml$ になるように添加し、さらに表1に示す各種の界面活性剤を添加して調合した処理液の中に10分間浸漬した。その後超純水でリンスし乾燥した後、レーザー表面検査装置を使ってシリコンウエハ表面に付着した微粒子数を測定した。結果を表1に示す。又、実施例と同様の操作で調製した比較処理液での比較例の結果も表1に示す。表2の付着粒子数は各2枚づつのシリコンウエハを処理し、各々の付着粒子数を記載した。

【0020】

【表1】

	界面活性剤		ζ 電位 (mV)	付着粒子数		
	種 類	濃度		①	②	
実 施 例	1	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_2SO_3Na$	10	-12	6587	8239
	2	同 上	30	-30	2537	1786
	3	同 上	50	-65	297	213
	4	同 上	200	-65	462	294
	5	$C_7F_{15}COONH_4$	200	-62	990	580
	6	$C_{12}H_{25}OSO_3Na$	200	-64	3737	4618
	7	$C_9F_{17}O(CH_2CH_2O)_nCH_3$	50	+ 4	6932	7344
	8	同 上	100	-32	2665	5940
	9	同 上	200	-52	924	2787
	10	$C_9H_{19}C_6H_4(CH_2CH_2O)_{10}H$	200	+27	4426	6185
比 較 例	1	添加なし	-	+39	7938	10000以上
	2	$C_{12}H_{25}NH_2$	200	+40	9135	10000以上
	3	$C_{12}H_{25}N(CH_3)_2$	200	+40	8637	10000以上
	4	$[C_{12}H_{25}N(CH_3)_3]Cl$	200	+79	9248	10000以上
	5	$C_{12}H_{25}N(CH_2CH_2OH)_2$	200	+78	9387	9832

【0021】実施例12~14及び比較例5~6

HF水溶液とHNO<sub>3</sub>水溶液を混合し、HF 1%及びの

HNO<sub>3</sub> 5%を含む混合液を調製し、これを処理液と※50

※し、これに表2に示す界面活性剤を添加して、他は実施例1と同様にして付着粒子数を測定した。

【0022】

【表2】

	界面活性剤		付着粒子数	
	種 類	濃度	①	②
実施例				
12	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_2SO_3Na$	200	445	1357
13	$C_9F_{17}O(CH_2CH_2O)_nCH_3$	200	4867	5513
14	$C_9H_{19}C_6H_4(CH_2CH_2O)_{10}H$	200	2540	4093
比較例				
5	添加なし	—	9343	10000以上
6	$C_{12}H_{25}NH_2$	200	10000以上	10000以上

【0023】実施例15～17及び比較例7～8

\*子数を測定した。

5.3% HCl 水溶液を処理液とし、これに表3に示す界

【0024】

面活性剤を添加して、他は実施例1と同様にして付着粒\*

【表3】

	界面活性剤		付着粒子数	
	種 類	濃度	①	②
実施例				
15	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_2SO_3Na$	200	2768	2526
16	$C_9F_{17}O(CH_2CH_2O)_nCH_3$	200	1974	5603
17	$C_9H_{19}C_6H_4(CH_2CH_2O)_{10}H$	200	3319	3812
比較例				
7	添加なし	—	10000以上	10000以上
8	$C_{12}H_{25}NH_2$	200	10000以上	10000以上

【0025】実施例18～19及び比較例9～10

※し、ラテックス粒子のζ電位を測定した。結果を表4に示す。

各種界面活性剤を200ppmになるように添加したHCl水溶液 (pHは0.5% HF水溶液と同じ約3.3) に、上記実

【0026】

施例1で用いたのと同じポリスチレンラテックスを添加※

【表4】

7		8	
		界面活性剤	
		構造式	種類
		と電位 (mV)	
実施例			
18	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_2SO_3Na$	アニオン系スルホン酸塩	-65
19	$C_9F_{17}O(CH_2CH_2O)_nCH_3$	ノニオン系ポリエチレン グリコール型	-52
比較例			
9	添加なし		+39
10	$C_{12}H_{25}NH_2$	カチオン系アミン型	+40

## 【0027】

【発明の効果】本発明におけるシリコン半導体ウエハ表面の微粒子汚染防止方法は半導体素子の微細化、高集積化に対応して、洗浄もしくはエッチングを湿式で行う場合極めて有効なものである。又、洗浄槽、エッチング槽\*20

\*の循環汚過において、循環汚過回数を減らす、あるいは、なくすこともでき得る可能性がある。また、ウエハ表面に付着する微粒子数が、本発明の処理液を使用することで減少することになるので歩留まりが向上する。

フロントページの続き

(72)発明者 板野 充司

大阪府摂津市西一津屋1-1 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 久保 元伸

大阪府摂津市西一津屋1-1 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

DERWENT-ACC-NO: 1994-089697

DERWENT-WEEK: 199411

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Surface treatment of silicon@ wafer - using soln. contg.  
phosphoric, hydrofluoric, hydrochloric, nitric and acetic  
acids, hydrogen peroxide, ammonium fluoride and  
surfactant

PATENT-ASSIGNEE: DAIKIN KOGYO KK[DAIK]

PRIORITY-DATA: 1992JP-0220622 (July 27, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 06041770 A	February 15, 1994	N/A	005	C23F 001/24

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 06041770A	N/A	1992JP-0220622	July 27, 1992

INT-CL (IPC): C23F001/24, H01L021/304

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06041770A

BASIC-ABSTRACT:

The surface of Si-wafer is treated with a treating soln. contg. HF, HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, acetic acid, ammonium fluoride, and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> for cleaning or etching. A surfactant is added to the treating soln. to maintain Zeta-potential of fine particles in the soln. up to 30 mV.

USE/ADVANTAGE - Prevents contamination of Si-wafer surface caused by fine particles.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: SURFACE TREAT SILICON@ WAFER SOLUTION CONTAIN  
PHOSPHORIC  
HYDROFLUORIC HYDROCHLORIC NITRIC ACETIC ACID HYDROGEN  
PEROXIDE  
AMMONIUM FLUORIDE SURFACTANT

DERWENT-CLASS: L03 M14 U11

CPI-CODES: L04-A01; L04-C07C; L04-C09;

EPI-CODES: U11-C06A1B; U11-C07A1;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0247U; 1666U ; 1704U ; 1711U ; 1712U ;  
1724U  
; 1732U ; 1946U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1994-041434

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1994-070186

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-041770

(43)Date of publication of application : 15.02.1994

---

(51)Int.Cl.

C23F 1/24  
H01L 21/304

---

(21)Application number : 04-220622

(71)Applicant : DAIKIN IND LTD

(22)Date of filing : 27.07.1992

(72)Inventor : KEZUKA TAKEHIKO  
MARUYAMA SHIGERU  
ITANO MITSUSHI  
KUBO MOTONOBU

---

(54) TREATMENT FOR SURFACE OF SILICON WAFER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a treating method for silicon wafer surface to prevent contamination of the surface with fine particles in the process of cleaning or etching of the silicon wafer surface.

CONSTITUTION: The surface of a silicon wafer is cleaned or etched with a treating liquid containing at least one of hydrofluoric acid, hydrochloric acid, nitric acid, hydrogen peroxide, acetic acid, ammonium fluoride, and phosphoric acid. In this process, a surfactant is added to the treating liquid to maintain the  $\zeta$ -potential of fine particles in the treating liquid to  $\leq +30\text{mV}$ . The silicon wafer is treated with this treating liquid to prevent contamination of the surface with fine particles. Thereby, the amt. of treating liquid used is decreased and the yield is increased.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]



[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The above-mentioned art which adds a surfactant in this processing liquid, maintains the F-potential of the particle in this processing liquid to +30mV or less in the approach of washing-processing or etching processing a silicon wafer front face with a hydrofluoric acid, a hydrochloric acid, a nitric acid, hydrogen peroxide solution, an acetic acid, ammonium fluoride, and the processing liquid containing at least one sort of a phosphoric acid, processes with the processing liquid, and prevents contamination by the particle on the front face of a silicon wafer.

[Claim 2] For a surfactant, a hydrophilic group is a general formula. Art of claim 1 which are -COOM, -SO<sub>3</sub>M, and -OSO<sub>3</sub>M (M shows hydrogen, a metal atom, and ammonium) and which is each the anion system surfactant of a carboxylic-acid mold, a sulfonic acid type, and a sulfate mold.

[Claim 3] For a surfactant, a hydrophilic group is a general formula. Art of claim 1 which is the non-ion system surfactant of the polyethylene-glycol mold which is -R'(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) qR or -R'O (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) qR (the hydrocarbon group and q in which, as for R, permuting with the fluorine has [ hydrogen ] hydrogen, an alkyl group, and R' show 0-20).

[Claim 4] The art of claim 1 whose addition of a surfactant is 0.0001 - 5% of the weight of the range to processing liquid.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the art on the front face of a silicon wafer, and the art on the front face of a silicon wafer which prevents contamination by the particle on the front face of a silicon wafer in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the production process of the semiconductor integrated circuit equipment which forms LSI on the semi-conductor substrate (wafer) which consists of a silicon single crystal, in case patterning of the oxide film on the front face of a substrate (SiO<sub>2</sub>) is carried out or the natural oxidation film formed in a substrate front face by the heat treatment process is removed, wet etching processing which used the fluoric acid (HF) water solution is performed. Moreover, it is what added the fluoric acid (HF)-nitric acid (HNO<sub>3</sub>) or the fluoric acid (HF)-nitric-acid (HNO<sub>3</sub>)-acetic acid (CH<sub>3</sub>COOH) to etching processing on the front face of Si, and processing is performed. Moreover, in case the metal ion which adhered on the surface of the substrate with the wiring formation process etc. is removed, wet washing processing which used the hydrochloric-acid (HCl)-hydrogen-peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) water solution or the fluoric acid (HF)-hydrogen-peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) water solution is performed. In these wet washing processings, in order to prevent that a foreign matter adheres to the front face of a substrate [ activity after removing the above-mentioned oxide-film metallurgy group ion etc. ], the device which maintains the cleanliness of an etching reagent or a penetrant remover, such as carrying out cycle filtration of an etching reagent or the penetrant remover, is needed.

[0003] However, in spite of asking the above-mentioned etching reagent or the penetrant remover for still higher cleanliness with detailed-izing of an integrated circuit, the foreign matter carried into an etching processing tub tends to increase rather by the increment in a wafer process, or diameter-ization of macrostomia of a wafer.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is in the approach of washing-processing or etching processing a silicon wafer front face to offer the art on the front face of a silicon wafer which prevents contamination by the particle on the front face of a silicon wafer.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In the approach of washing-processing or etching processing a silicon wafer front face with a hydrofluoric acid, a hydrochloric acid, a nitric acid, hydrogen peroxide solution, an acetic acid, ammonium fluoride, and the processing liquid containing at least one sort of a phosphoric acid, this invention adds a surfactant in this processing liquid, maintains the F-potential of the particle in this processing liquid to +30mV or less, and relates to the above-mentioned art which processes with the processing liquid and prevents contamination by the particle on the front face of a silicon wafer.

[0006] this invention persons found out that the foreign matter particle which adheres a surfactant of a certain kind to little \*\*\*\*\* and a wafer front face could be decreased to the conventional drug solution for washing, and the drug solution for etching.

[0007] In this invention, the processing liquid which added the surfactant as the above-mentioned processing liquid is used, and it is characterized by maintaining the F-potential of the particle in processing liquid to +30mV or less in that case.

[0008] Although various kinds of things of an anion system, a cation system, and a non-ion system can be illustrated as a surface active agent used by this invention, the surface active agent of an anion system and a non-ion system is especially desirable.

[0009] as an anion system surfactant -- a hydrophilic group -- general formula each which is -COOM, -SO<sub>3</sub>M, and -OSO<sub>3</sub>M (M shows hydrogen, a metal atom, and ammonium) -- the surfactant of a carboxylic-acid mold, a sulfonic acid type, and a sulfate mold is desirable. Specifically, the following are mentioned.

[0010] CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOH, 2(CF<sub>3</sub>)CF(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOH, HCF<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOH, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>COOH, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CF=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>COOH, and Cl(CF<sub>2</sub>CFCl)<sub>p</sub>CF<sub>2</sub>COOH, however n are [ 1-2p of 2-17m ] the number of 1-9.]

[0011] And these alkali-metal salts, ammonium salt, the first, the second, or a tertiary-amine salt [0012] C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>SO<sub>3</sub>M, C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>SO<sub>3</sub>M, or C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>-Ph-SO<sub>3</sub>M (M -- the above -- the same -- Ph -- a phenylene group and n -- 5-20m -- 0-20)

[0013] As these examples, they are C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>PhO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na, C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>PhSO<sub>3</sub>Na, C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>PhSO<sub>3</sub>Na, RCH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SO<sub>3</sub>Na, and C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>OSO<sub>3</sub>Na [0014]. As a non-ion system surfactant, a hydrophilic group is a general formula. The surfactant of the polyethylene-glycol mold which is -R'(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>q</sub>R or -R'O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>q</sub>R (the hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20 in which, as for R, permuting with the fluorine has [ hydrogen ] hydrogen, the alkyl group of carbon numbers 1-10, and R', and q show 0-20.) is desirable. Specifically, the following are mentioned.

[0015] C<sub>9</sub>F<sub>17</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>r</sub>CH<sub>3</sub> (r=2-30), C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>Ph(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>H, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>H, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>PhO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>H, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>PhO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>H, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>PhO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>H, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>Ph(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>H (Ph is a phenylene group)

[0016] As for especially the addition of a surfactant, in this invention, it is desirable to use in 0.01 - 0.1% of the weight of the range 0.0001 to 5% of the weight to processing liquid.

[0017] In this invention, F-potential (F-potential) of the particle in processing liquid can be performed using a commercial F-potential measuring device.

[0018]

[Example] An example and the example of a comparison are given and explained below.

[0019] HF water solution removed examples 1-11 and the natural oxidation film of the 1-44 inches silicon wafer of examples of a comparison 0.5%, and the rinse was carried out with ultrapure water. It added so that a particulate number might become 0.5% of HF water solution about this and might become in 105-107 pieces/ml about polystyrene latex with a particle size of about 0.6 micrometers as a standard particle, and it was immersed for 10 minutes into the processing liquid which added and prepared various kinds of surfactants further shown in Table 1. After carrying out the rinse and drying with ultrapure water after that, the particulate number which adhered laser surface-analysis equipment to the \*\*\*\*\* silicon wafer front face was measured. A result is shown in Table 1. Moreover, the result of an example and the example of a comparison in the comparison processing liquid prepared by the same actuation is also shown in Table 1. The adhesion particle number of Table 2 processed the silicon wafer of every two sheets each, and indicated each adhesion particle number.

[0020]

[Table 1]

	界面活性剤		$\zeta$ 電位 (mV)	付着粒子数	
	種 類	濃度		①	②
実 施 例	1	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_2SO_3Na$	10	-12	6587 8239
	2	同 上	30	-30	2537 1786
	3	同 上	50	-65	297 213
	4	同 上	200	-65	462 294
	5	$C_7F_{15}COONH_4$	200	-62	990 580
	6	$C_{12}H_{25}OSO_3Na$	200	-64	3737 4618
	7	$C_9F_{17}O(CH_2CH_2O)_nCH_3$	50	+ 4	6932 7344
	8	同 上	100	-32	2665 5940
	9	同 上	200	-52	924 2787
	10	$C_9H_{19}C_6H_4(CH_2CH_2O)_{10}H$	200	+27	4426 6185
比 較 例	1	添加なし	-	+39	7938 10000以上
	2	$C_{12}H_{25}NH_2$	200	+40	9135 10000以上
	3	$C_{12}H_{25}N(CH_3)_2$	200	+40	8637 10000以上
	4	$[C_{12}H_{25}N(CH_3)_3]Cl$	200	+79	9248 10000以上
	5	$C_{12}H_{25}N(CH_2CH_2OH)_2$	200	+78	9387 9832

[0021] Examples 12-14 and the example 5 of a comparison - 6HF water solutions, and HNO3 water solution were mixed, the mixed liquor containing HNO3 5% which reaches HF 1% was prepared, this was made into processing liquid, the surfactant shown in Table 2 at this was added, and others measured the adhesion particle number like the example 1.

[0022]

[Table 2]

	界面活性剤		付着粒子数	
	種 類	濃度	①	②
実施例				
12	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_2SO_3Na$	200	445	1357
13	$C_9F_{17}O(CH_2CH_2O)_nCH_3$	200	4867	5513
14	$C_9H_{19}C_6H_4(CH_2CH_2O)_{10}H$	200	2540	4093
比較例				
5	添加なし	—	9343	10000以上
6	$C_{12}H_{25}NH_2$	200	10000以上	10000以上

[0023] Examples 15-17 and example of comparison 7-85.3%HCl The water solution was used as processing liquid, the surfactant shown in Table 3 at this was added, and others measured the adhesion particle number like the example 1.

[0024]

[Table 3]

	界面活性剤		付着粒子数	
	種 類	濃度	①	②
実施例				
15	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_2SO_3Na$	200	2768	2526
16	$C_9F_{17}O(CH_2CH_2O)_nCH_3$	200	1974	5603
17	$C_9H_{19}C_6H_4(CH_2CH_2O)_{10}H$	200	3319	3812
比較例				
7	添加なし	—	10000以上	10000以上
8	$C_{12}H_{25}NH_2$	200	10000以上	10000以上

[0025] The same polystyrene latex as having used examples 18-19 and the example 9 of a comparison - 10 various surfactants for the HCl water solution (about 3.3 as 0.5%HF water solution with same pH) added so that it might be set to 200 ppm in the above-mentioned example 1 was added, and the F-potential of a latex particle was measured. A result is shown in Table 4.

[0026]

[Table 4]

	界面活性剤		ζ 電位 (mV)
	構造式	種類	
実施例			
18	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_2SO_3Na$	アニオン系スルホン酸塩	-65
19	$C_9F_{17}O(CH_2CH_2O)_nCH_3$	ノニオン系ポリエチレン グリコール型	-52
比較例			
9	添加なし		+39
10	$C_{12}H_{25}NH_2$	カチオン系アミン型	+40

[0027]

[Effect of the Invention] The particulate contamination prevention approach of the silicon semiconductor wafer front face in this invention is very effective when performing washing or etching with wet corresponding to detailed-izing of a semiconductor device, and high integration. Moreover, in the cycle filtration of a cleaning tank and an etching tub, the count of cycle filtration is reduced or it can also lose. Moreover, since the particulate number adhering to a wafer front face will decrease by using the processing liquid of this invention, the yield improves.

[Translation done.]